

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-109219

(43)Date of publication of application : 30.04.1996

(51)Int.Cl.

C08F 8/04  
C08F 36/04

(21)Application number : 06-270175

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 11.10.1994

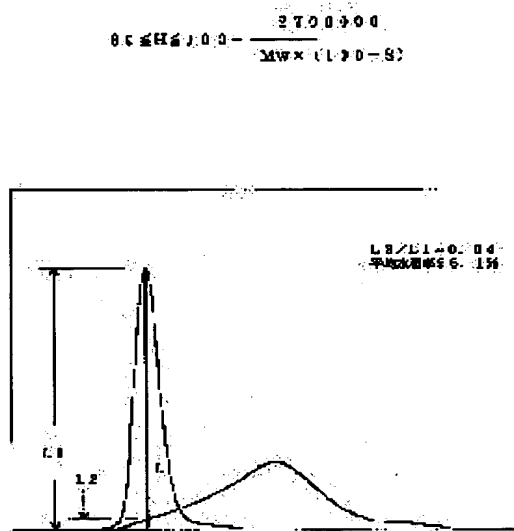
(72)Inventor : YANAGIHARA HIROSHI  
SASAKI SHIGERU

## (54) HYDROGENATED POLYMER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a hydrogenated polymer improved in weather resistance by hydrogenating a polymer of a conjugated diene or a copolymer thereof with a vinylaromatic hydrocarbon into a product having an average degree of hydrogenation satisfying a specified relationship and having a specified weight-average molecular weight.

CONSTITUTION: A conjugated diene (e.g. 1,3-butadiene) is anionically copolymerized with a vinylaromatic hydrocarbon (e.g. styrene) to form an SBS-type conjugated diene/ vinylaromatic hydrocarbon (70wt.% or below) copolymer. A hydrogenator is charged with this copolymer and a hydrogenation catalyst represented by the formula:  $Cp_2MRR_1$  (wherein  $Cp_2$  is cyclopentadienyl;  $M$  is  $Ti$ ,  $Zr$  or the like; and  $R$  and  $R_1$  are each halogeno, 1-12 C alkyl or the like), and the copolymer is hydrogenated under agitation and heating while blowing hydrogen thereinto to obtain a hydrogenated polymer having a weight-average molecular weight of 30000-1000000, an  $L_2/K_1$  ratio of 0.2-1 (wherein  $L_1$  is the length of the perpendicular line between the peak of the GPC curve of the hydrogenated polymer and the basis line; and  $L_2$  is the length between the point of intersection of the GPC curve of the product of ozonolysis thereof with the perpendicular line  $L$  and the basis line) and an average degree of hydrogenation satisfying the formula (wherein  $M_n$  is the number-average molecular weight; and  $S$  is the content of the vinylaromatic hydrocarbon).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

13.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USP10)**

8-109219

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The conjugated-diene polymer obtained by anionic polymerization or a vinyl aromatic-hydrocarbon content (S) The copolymer of 70 or less % of the weight of a conjugated diene, and a vinyl aromatic hydrocarbon, And it is the hydropolymerization field which comes to hydrogenate the aliphatic double combination mainly based on a conjugated diene in the polymer which consists of those mixture. \*\* Set to L1 the length of perpendicular L lengthened to the base line from the summit of the peak of the maximum molecular weight component of a peak in GPC curve (A) which this hydropolymerization field normalized. When setting to L2 distance on perpendicular L of the intersection and the base line to which GPC curve (B) intersects perpendicular L when elution time is made in agreement and GPC curvilinear B which the decomposition product which carried out the ozonolysis of this hydropolymerization field normalized is laid on top of GPC curve (A), \*\*L2/L1 \*\* 0.02 or more The weight average molecular weight (Mw) of the styrene conversion which the rate (H) of a mean hydrogenation of the double combination based on a conjugated diene and (%) are the values with which it is satisfied of the following general formula (1), and is obtained by GPC characterized by being less than 1.0 is the hydropolymerization field of 30,000-1,000,000.

[Formula 1]

$$90 \leq H \leq 100 - \frac{2700000}{Mw \times (100 - S)} \quad \dots (1)$$

[式中、Mwは数平均分子量を、Sはビニル芳香族炭化水素含有量を表す。]

[Claim 2] The hydropolymerization field according to claim 1 from which the conjugated-diene polymer obtained by anionic polymerization or a vinyl aromatic-hydrocarbon content (S) is obtained by the continuity hydrogenation technique which adds continuously the polymer solution with which it consists of the copolymers of 70 or less % of the weight of a conjugated diene, and a vinyl aromatic hydrocarbon, and those mixture, and hydrogen gas and a hydrogenation catalyst to the hydrogenation reaction vessel with an agitator, and takes out a resultant continuously.

[Claim 3] The conjugated-diene polymer obtained by anionic polymerization or a vinyl aromatic-hydrocarbon content (S) The copolymer of 70 or less % of the weight of a conjugated diene, and a vinyl aromatic hydrocarbon, And add continuously the polymer solution which consists of those mixture, and hydrogen gas and a hydrogenation catalyst to the hydrogenation reaction vessel with an agitator, and it sets to the continuity hydrogenation technique which takes out a resultant continuously. The hydropolymerization field according to claim 1 acquired from a hydrogenation reaction vessel by the continuity hydrogenation technique characterized by holding more than for 3 minutes in piping transported to a degasifying tub.

[Claim 4] The conjugated-diene polymer obtained by anionic polymerization or a vinyl aromatic-hydrocarbon content (S) The copolymer of 70 or less % of the weight of a conjugated diene, and a vinyl aromatic hydrocarbon, And add continuously the hydrogenation catalyst obtained by returning the polymer solution which consists of those mixture, hydrogen gas, and the compound expressed with the following general formula (2) to the hydrogenation reaction vessel with an agitator, and it sets to the continuity hydrogenation technique which takes out a resultant continuously. The hydropolymerization field according to claim 1 acquired from a hydrogenation reaction vessel by the continuity hydrogenation technique characterized by holding more than for 3 minutes in piping transported to a degasifying tub.

[Formula 1] Cp2 MRR' ... (2)

R and R' expresses among [formula the base as which a halogen and a carbon number are chosen out of the alkyl of 1-12, and an aryl in the metal with which M is chosen out of titanium, a zirconium, and a hafnium in the cyclopentadienyl group by which Cp may be replaced by the alkyl group, and even if R and R' is the same, they may differ.]

[Translation done.]

図-4

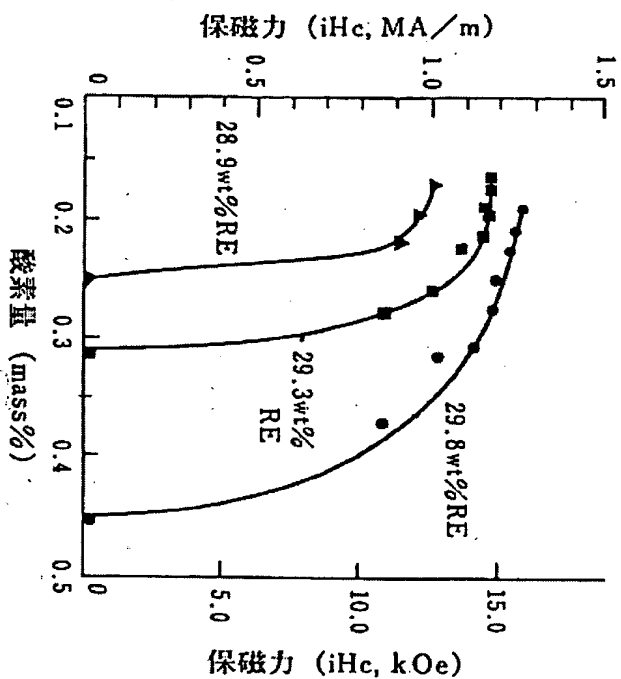


図 1 保磁力の焼結体酸素量依存性の  
総希土類による変化

図-5

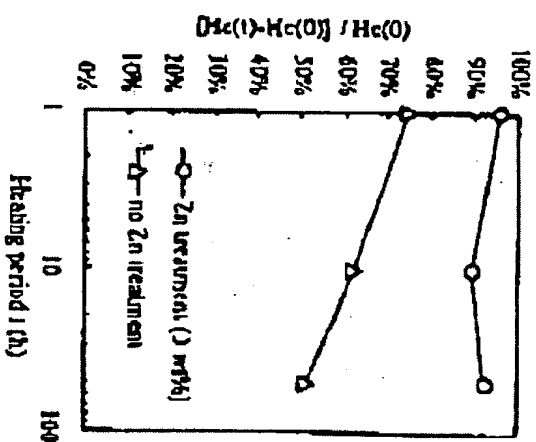


Figure 4: Dependence of coercivity  
of the  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  powder on heating  
period during heat resistance test  
(503 K,  $1 \times 10^4$  Pa).

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention is in the field of hydropolymerization which hydrogenates the conjugated-diene system polymer obtained by anionic polymerization, and is acquired, and relates to the hydropolymerization field which weatherability is remarkable and was improved.

[0002]

[Description of the Prior Art] About the hydropolymerization field which hydrogenates the conjugated-diene system polymer obtained by anionic polymerization, and is acquired, the hydropolymerization field acquired considering Ti system compound given in the hydropolymerization field and JP,59-133203,A which carry out a hydrogenation and are obtained using metal catalysts, such as nickel, Co, Pd, and Pt, as a catalyst is known. Although the hydropolymerization field with which the hydrogenation of the double combination based on a conjugated diene is carried out to these hydropolymerization fields 90% or more is known, when one chain of the hydropolymerization field is taken out, the present condition is that neither an analytical method nor a symptom is yet developed about the hydropolymerization field with which the polymer consists only of the technique of checking whether it being the polymer by which the hydrogenation was carried out completely 100%, or a polymer by which the hydrogenation was carried out completely 100%.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] although, as for the hydropolymerization field acquired until now, the thermal stability was improved by being markedly alike with a decrement of double combination, weatherability, ozone-proof nature, etc. are far inferior compared with the polyethylene which does not have double combination at all for \*\*\*\*\* rare \*\*\*\*\* double combination, and it was asked for the enhancement. Let it be a technical problem that this invention improves the weatherability of such hydropolymerization field.

[0004]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring zealously that this invention persons should improve the above-mentioned weatherability, the rate of a mean hydrogenation of the conjugated-diene system polymer by which the hydrogenation was carried out is 90% or more. And the component which is the molecular weight of the highest domain of the hydropolymerization field in front of an ozonolysis when the ozonolysis of this hydropolymerization field is carried out and the component which has the same molecular weight. That is, in the hydropolymerization field the molecular weight component of the high domain which does not receive an ozonolysis recognizes [the field] the amount presence of specialization, it found out that weatherability was improved remarkably.

[0005] The conjugated-diene polymer obtained by anionic polymerization or a vinyl aromatic-hydrocarbon content the invention in this application. Namely, the copolymer of 70 or less % of the weight of a conjugated diene, and a vinyl aromatic hydrocarbon. Or it is the hydropolymerization field which comes to hydrogenate the aliphatic double combination mainly based on a conjugated diene in the polymer which consists of those mixture. The length of perpendicular L lengthened to the base line from the summit of the peak of the maximum molecular weight component of a peak in GPC curve (A) which this hydropolymerization field normalized is set to L1. When setting to L2 distance on perpendicular L of the intersection and the base line to which GPC curve (B) intersects perpendicular L when elution time is made in agreement and GPC curve (B) which the decomposition product which carried out the ozonolysis of this hydropolymerization field normalized is laid on top of GPC curve (A), The rate (H) of a mean hydrogenation of the double combination based on a conjugated diene characterized by L2/L1 being 0.02 or more and (%) are the values with which it is satisfied of the following general formula (1), and the weight average molecular weight of the styrene conversion obtained by GPC is concerned with the hydropolymerization field of 30,000-1,000,000.

[0006]

[Formula 2]

$$90 \leq H \leq 100 - \frac{270000}{Mw \times (100 - S)} \quad \dots (1)$$

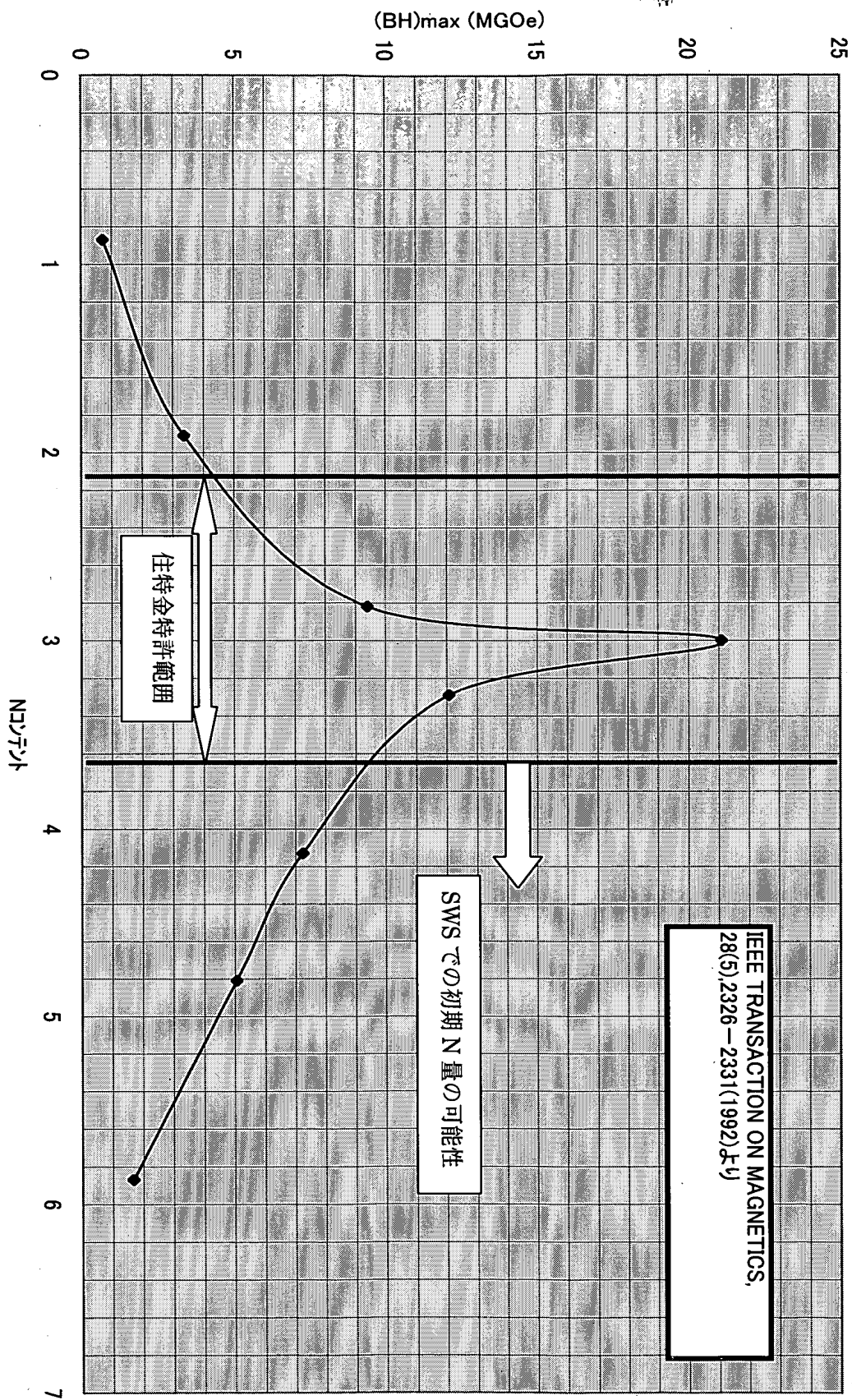
〔式中、Mwは数平均分子量を、Sはビニル芳香族炭化水素含有量を表す。〕

Here, GPC is a gel permeation chromatograph which is a kind of the molecular weight measurement of a polymeric material, and GPC curve is a molecular-weight-distribution curve measured by GPC.

[0007] If this invention is explained in detail, the ozonolysis method used for this invention can be performed by Tanaka's et al. technique. For example, -- Y. Tanaka, H. Sato, Y. Nakafutami, Y. Kashiwazaki, Macromolecules, 16 (12), and 1925 (1983) It is the technique of a publication. When the molecular weight distribution of the decomposition polymer obtained by the describing [above] ozonolysis method are measured using GPC which measured the molecular weight distribution of the polymer after a hydrogenation and molecular weight distribution are [there is no change in the GPC curve and] completely in agreement, it can be said that the hydropolymerization field did not receive an ozonolysis. However, this does not show that a hydrogenation is carried out completely [this hydropolymerization field] 100%. In the invention in this application, it is required for the amount of hydropolymerization field components which did not receive this ozonolysis to exist more than the amount of specialization, and the assay is set to below.

図-3

Nコイルと(BH)<sub>max</sub>との関連



[0008] When elution time is made in the same element and GPC curve (B) which the decomposition product which carried out the ozonolysis of this hydropolymerization field normalized is laid on top of GPC curve (A) which the conjugated-diene system polymer in front of a hydrogenation normalized at GPC curve (A) S to L1 the length of perpendicular L1 then the summit of the peak of the maximum molecular weight component to the base line among the peaks in GPC curve (A), and distance on perpendicular L of the intersection and the base line to which GPC curve (B) intersects perpendicular L is set to L2.  $L2/L1$  is calculated and it is defined as the amount of hydropolymerization field components which did not receive an ozonolysis with this amount of  $L2/L1$ .

[0009] The rate (H) of a mean hydrogenation of the invention in this application and (%) are the values with which it is satisfied of a general formula (1), the hydropolymerization field whose  $L2/L1$  is 0.01 or more uses Ti compound of a publication for JP,59-133203,A or JP,60-79005,A as a hydrogenation catalyst, and it can obtain it by the continuity hydrogenation technique which extracts a product continuously while it supplies continuously a hydrogenation catalyst, hydrogen gas, and the non-hydropolymerization field to the reaction vessel with an agitator. Since the polymer from which the rate of a hydrogenation is different within a hydrogenation reaction vessel exists, although the extracted hydropolymerization field not only also turns into the polymer with the rate distribution of a hydrogenation, but tends to become the rate of a low hydrogenation by this continuity hydrogenation method compared with a batch hydrogenation method, the hydropolymerization field of the rate of a high hydrogenation can be stably acquired by holding more than for 3 minutes in piping transported to a degasifying tub from a hydrogenation reaction vessel.

[0010] Generally, by this reaction technique, although the hydrogenation reaction of the batch type which the hydrogenation reaction performed using metal catalysts, such as nickel, Co, Pd, Pt, and Ti, supplies the conjugated-diene system polymer in front of a hydrogenation and a hydrogenation catalyst to a hydrogenation reaction vessel, and introduces hydrogen gas by the predetermined pressure is used, if repeating and performing a hydrogenation reaction \*\*\*\* or hydrogenation reaction time is lengthened, the rate of a mean hydrogenation will approach to 100%. However,  $L2/L1$  of the hydropolymerization field acquired at a such batch type hydrogenation reaction is about zero to 0.01 low value. That is, at a batch type hydrogenation reaction, in order that a disconnection of the chain of almost all polymer chains may break out according to an ozonolysis, this  $L2/L1$  becomes less than 0.02, and tensile strength falls in the weathering test according [ this hydropolymerization field ] to fade meter for a short time. A fall of the tensile strength according [ the hydropolymerization field whose  $L2/L1$  the rate (H) of a mean hydrogenation of the invention in this application and (%) are the values with which it is satisfied of a general formula (1) on the other hand, and is 0.02 or more ] to a weathering test is the parvus. It exists, although this has the few amounts of the polymer chain which is not decomposed at all by the ozonolysis, and since many macromolecule fractions are contained also after the ozonolysis, it is thought that the fall of the tensile strength by the weathering test decreased.

[0011] The rate (H) of a mean hydrogenation of the hydropolymerization field of the invention in this application and (%) are values with which it is satisfied of a general formula (1). If the rate of a mean hydrogenation becomes less than 90%, the weatherability and the thermal stability of the hydropolymerization field fall and are not desirable. Moreover, exceeding the domain of a general formula (1) and making it the high rate of a hydrogenation reduces a productivity remarkably, or a disconnection of the polymer chain by the hydrogenation reaction breaks out, and the mechanical property of the hydropolymerization field falls.

[0012] As weight average molecular weight (Mw) of the styrene conversion for which it is asked by GPC, the molecular weight of the hydropolymerization field of the invention in this application is 30,000-1,000,000, and is 40,000-500,000 preferably. If the mechanical strength of Mw of the hydropolymerization field is not enough at less than 30,000 and it exceeds 1,000,000, the handling of a polymer will become difficult.

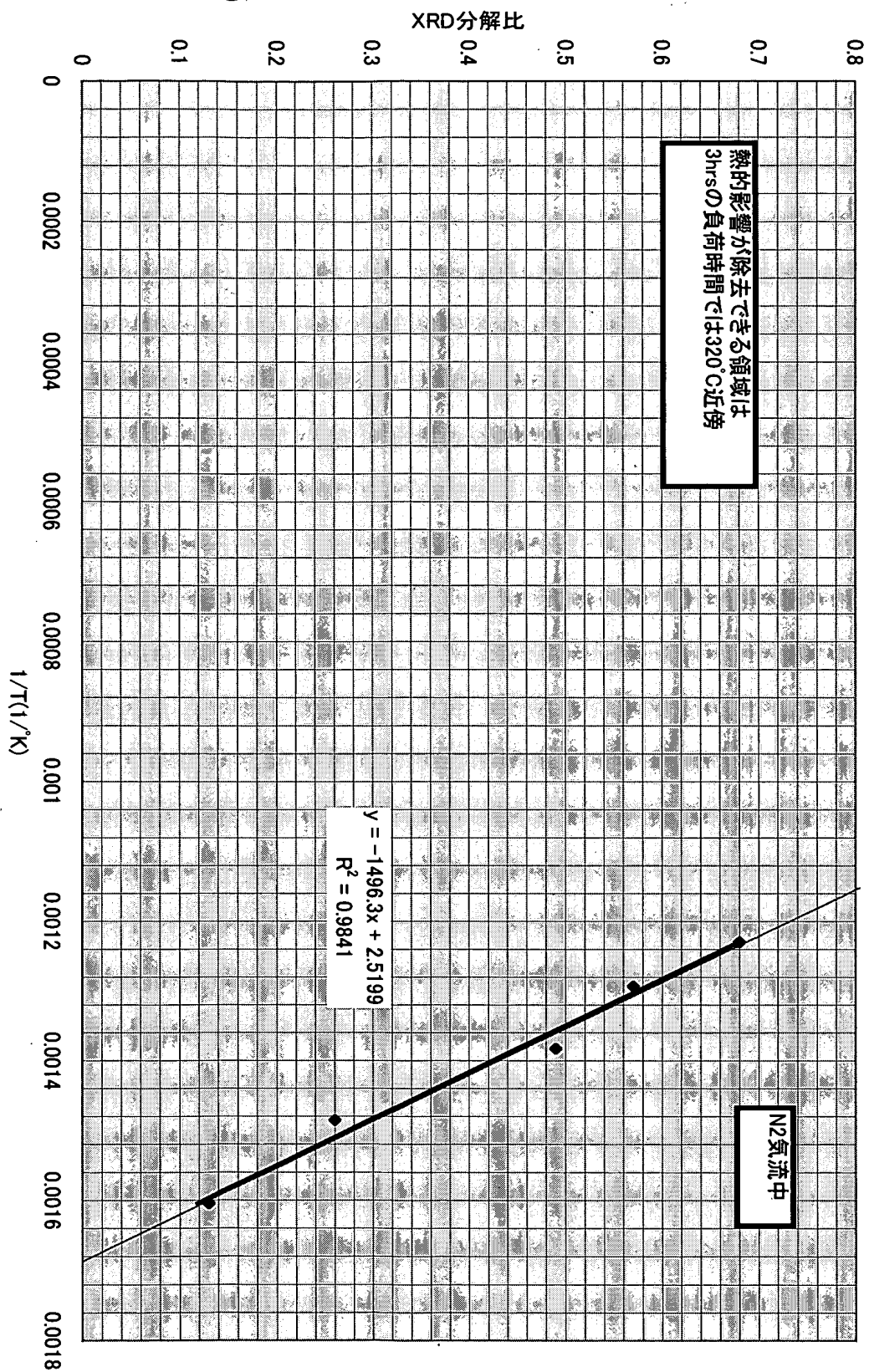
[0013] The conjugated-diene polymer from which the hydropolymerization field of the invention in this application is acquired by anionic polymerization, A vinyl aromatic-hydrocarbon content Or the copolymer of 70 or less % of the weight of a conjugated diene, and a vinyl aromatic hydrocarbon, It is the hydropolymerization field which comes to hydrogenate the aliphatic double combination mainly based on a conjugated diene in the polymer which consists of those mixture. or to a conjugated diene Although 1, 3-butadiene, 2-methyl -1, 3-butadiene (isoprene), 2, 3-dimethyl -1, 3-butadiene, 1, 3-pentadiene, 1, 3-hexadiene, 1, and 3-cyclohexadiene etc. can be used Generally 1, 3-butadiene, 2-methyl -1, and 3-butadiene (isoprene) are used. Moreover, styrene, o-methyl-styrene, p-methyl-styrene, p-tert-butyl styrene, alpha-methyl-styrene, vinyl naphthalene, vinyl anthracene, 1, and 1-diphenylethylene etc. can be used for a vinyl aromatic hydrocarbon. Generally styrene, alpha-methyl-styrene, 1, and 1-diphenylethylene is used. These conjugated dienes and a vinyl aromatic hydrocarbon may use not only one sort but two sorts or more.

[0014] The following polymers are contained in the polymer obtained by anionic polymerization using these conjugated dienes and a vinyl aromatic hydrocarbon by the joint gestalt of a monomer. Namely, a conjugated-diene homopolymer, the random copolymer of a conjugated diene and a vinyl aromatic hydrocarbon, The polymer of the so-called taper structure where the composition changes continuously in the random fraction of a conjugated diene, the block copolymer of a vinyl aromatic hydrocarbon and a conjugated diene, and a vinyl aromatic hydrocarbon, The taper polymer from which the block polymer from which the microstructure (a vinyl, \*\*\*\*, transformer) based on a conjugated diene is different, and a microstructure change continuously, The block copolymer which consists of a random copolymer from which a vinyl aromatic-hydrocarbon content is different, 2 organic-functions distributor-shaft-coupling polymer obtained by the coupling agent, the branching agent, or heat branching, Although it is a polymer with the large molecular weight distribution by the multi-stage addition and compulsive deactivation of the shape of a straight chain, the latter polymer of branching, and an initiator which are acquired by the radial polymer, the latter polymer of branching, and the polyfunctional polymerization initiator, and the composition distribution etc., the above-mentioned polymer and the polymer obtained with the combination of a copolymer are also contained. The hydropolymerization field which carries out the hydrogenation of the block copolymer which has at least two blocks which make a vinyl aromatic hydrocarbon a subject in these polymers, and has at least one block which makes a conjugated diene a subject, and is acquired is useful especially as a base polymer of an elastomer constituent.

[0015] The copolymer of 70 or less % of the weight of a conjugated diene and a vinyl aromatic hydrocarbon or the polymer which it comes from those mixture can be obtained by the anionic polymerization method the conjugated-diene polymer obtained by the anionic polymerization or a vinyl aromatic-hydrocarbon content is well-known. As for the solvent which can be used for a polymerization reaction, a straight chain, branched chain and a cyclic-hydrocarbon solvent, for example, butane, a butene, a pentane, a hexane, an octane, a cyclohexane, benzene,

図—2

Sm-Fe-N焼結体の熱処理による分解特性





toluene, a xylene, a d calin, a t tral n and cyclic ther, for xampl , diethyle \*\*\*\*\* hydronalium furan, etc. ar mentioned. Th y ar a hexane and a cyclohexan preferably. n-butyl lithium, s c-butyl lithium, other alkali-m tal initiators, and a polyfunctional initiator can also be used for the initiator us d for a polymerization. [0016] Although it is possible from -78 degrees C to 150 degrees C, suitable polymerization temperature is 10 degrees C - 120 degrees C preferably, in order to control the microstructure of a productivity and a polymer. In order to control the microstructure of a polymer, the polymerization of the polar compound can also be added and carried out, as a polar compound, an ether compound and the 3rd class amino compound are used, for example, a tetrahydrofuran, a jiglim, a tetramethylene diamine, a screw-oxo \*\*\*\*\* propane, etc. are mentioned. Distributor shaft coupling of the activity living-polymerization field can be carried out, and it can also consider as the polymer of a straight chain or branched chain. A halogenated compound, an epoxy compound, a carbonyl compound, etc. are in a coupling agent, for example, a silicon tetrachloride, a carbon tetrachloride, 2 ethylene bromides, a diglycidyl compound, ethyl acetate, etc. are mentioned. In order to make the activity part living-polymerization field deactivate during a polymerization, the compound with an active hydrogen can also be added.

[0017] The polymer which the polymerization completed makes the living-polymerization field deactivate with remaining as it is or alcohol, water, and hydrogen gas, a hydrogenation reaction can also be presented with it, and a hydrogenation reaction can also be presented with it once it takes out a polymer from a solution. To the alcohol to us, a methanol, ethanol, propanol, the isopropanol of the alcohol of carbon numbers 1-12, etc. are desirable.

[0018] Ti compound is used for the hypopolymerization field of the invention in this application as the hydrogenation catalyst, and it can obtain it by the continuity hydrogenation technique which extracts a product continuously while it supplies continuously a hydrogenation catalyst, hydrogen gas, and the non-hypopolymerization field to the reaction vessel with an agitator. As for the polymer which the continuity hydrogenation reaction was presented with it once it stored the polymer obtained by the batch polymerization in the buffer tank, and was obtained at the continuity polymerization reaction, it is desirable to present a continuity hydrogenation reaction continuously as it is.

[0019] It is necessary to add the catalyst which some from which hydrogenation activity changes during a store in a hydrogenation catalyst also have in the status which shows \*\* and high activity to a reaction vessel. Therefore, it is necessary to add continuously the catalyst with short time to show high activity to a reaction vessel in the status which shows the optimum activity, adjusting a catalyst continuously, and after the long catalyst of time to show high activity on the other hand adjusts a catalyst beforehand, it can be added to within a time [ holding high activity ] at a small quantity [ every ] per-continuum reaction vessel. A desirable hydrogenation catalyst is a Ti compound expressed with the following general formula 2.

[0020]

[Formula 2]  $\text{Cp}_2\text{MRR}' \dots (2)$

R and R' expresses among [formula the base as which a halogen and a carbon number are chosen out of the alkyl of 1-12, and an aryl in the metal with which M is chosen out of titanium, a zirconium, and a hafnium in the cyclopentadienyl group by which Cp may be replaced by the alkyl group, and even if R and R' is the same, they may differ.]

[0021] As a concrete Ti compound, a screw (eta5-cyclopentadienyl) titanium dimethyl, A screw (eta5-cyclopentadienyl) titanium diethyl, a screw (eta5-cyclopentadienyl) titanium dipropyl, Screw (eta5-cyclopentadienyl) \*\*\*\*\*-n-butyl, Screw (eta5-cyclopentadienyl) \*\*\*\*\*-sec-butyl, A screw (eta5-cyclopentadienyl) titanium dihexyl, a screw (eta5-cyclopentadienyl) titanium dioctyl, A screw (eta5-cyclopentadienyl) \*\*\*\*\* methoxide, screw (eta5-cyclopentadienyl) \*\*\*\*\* ethoxide, Screw (eta5-cyclopentadienyl) \*\*\*\*\* propoxide, Screw (eta5-cyclopentadienyl) titanium jib \*\*\*\*\* , a screw (eta5-cyclopentadienyl) titanium diphenyl, Screw (eta5-cyclopentadienyl) \*\*\*\*\*-m-tolyl, Screw (eta5-cyclopentadienyl) \*\*\*\*\*-p-tolyl, Screw (eta5-cyclopentadienyl) \*\*\*\*\*-m, p-xylyl, A screw (eta5-cyclopentadienyl) \*\*\*\*\*-4-ethyl phenyl, A screw (eta5-cyclopentadienyl) \*\*\*\*\*-4-hexyl phenyl, A screw (eta5-cyclopentadienyl) \*\*\*\*\* phenoxide, Screw (eta5-cyclopentadienyl) titanium difluoride, Screw (eta5-cyclopentadienyl) titanium dibromide, screw (eta5-cyclopentadienyl) titanium dichloride, Screw (eta5-cyclopentadienyl) titanium dibromide, screw (eta5-cyclopentadienyl) \*\*\*\*\* iodide, A screw (eta5-cyclopentadienyl) titanium chloride methyl, Screw (eta5-cyclopentadienyl) titanium chloride ethoxide, a screw (eta5-cyclopentadienyl) titanium chloride phenoxide, a screw (eta5-cyclopentadienyl) titanium dibenzyl, etc. are mentioned. these are independent -- it is -- it can combine and use Compounds desirable of these are screw (eta5-cyclopentadienyl) \*\*\*\*\*-m-tolyl, screw (eta5-cyclopentadienyl) \*\*\*\*\*-p-tolyl, and screw (eta5-cyclopentadienyl) titanium dichloride.

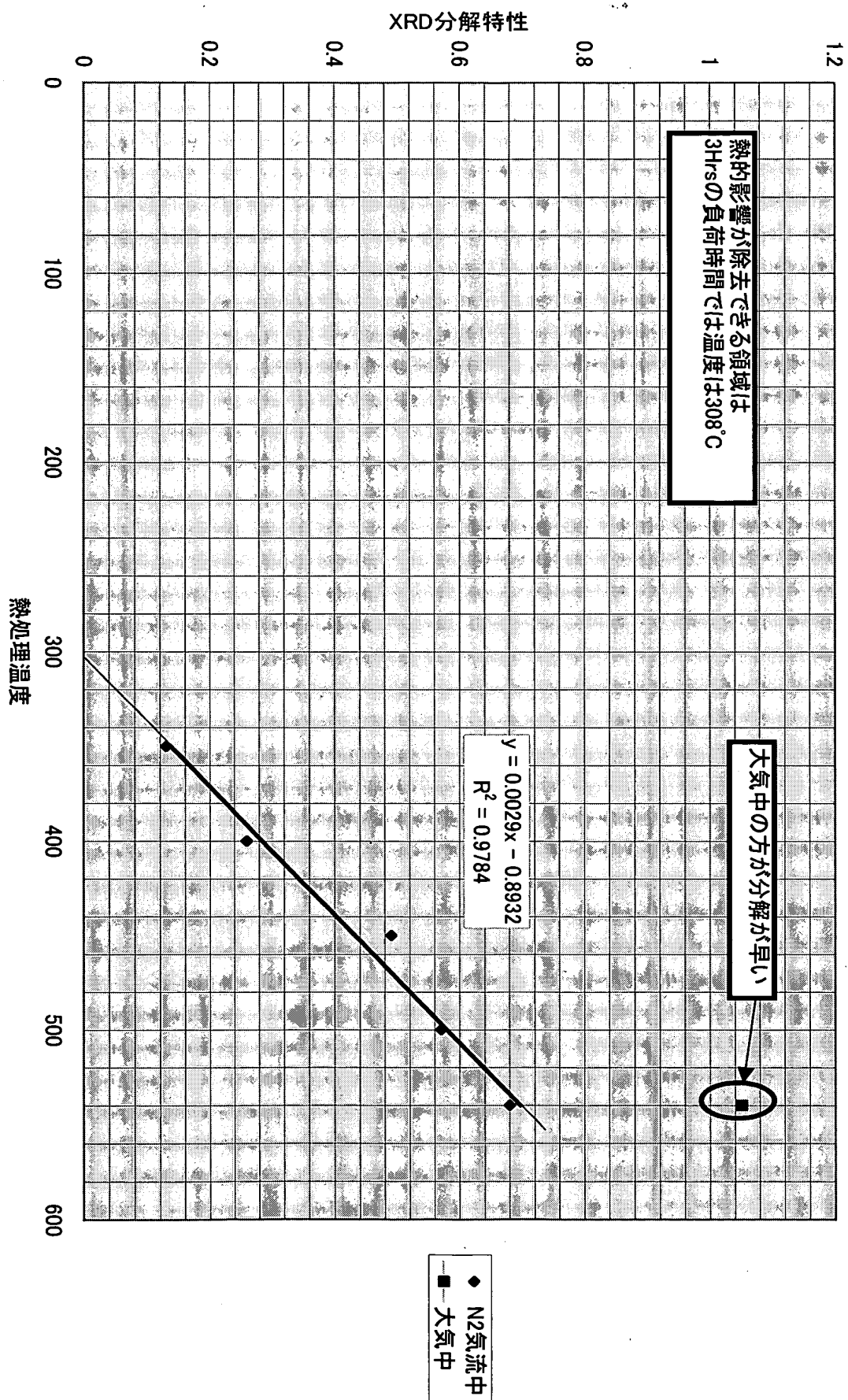
[0022] Metallic compounds and an organometallic compound are mentioned to the compound which returns these Ti compounds. As an organometallic compound, an organic lithium compound, an organic sodium compound, an organic potassium compound, an organic zinc compound, an organic magnesium compound, and an organoaluminum compound are mentioned, and an alkali-metal hydride, an alkaline-earth-metal hydride, etc. are mentioned to metallic compounds. n-butyl lithium, sec-butyl lithium, phenyl sodium, sodium naphthalene, potassium naphthalene, dibutyl magnesium, diethyl magnesium, a triethylaluminum, triisobutylaluminum, diethyl aluminum chloride, ethyl aluminum dichloride, ethylaluminumsesquichloride, a diethyl aluminum hydride, methyl aluminosilane, a sodium aluminum hydride, etc. are mentioned to a concrete compound, and you may use for it combining these. Although the mixing ratio of these compounds and Ti compound changes with combination of each compound, it is the domain of 0.01-10 in a mole ratio to Ti compound. It is required in order for making a hydrogenation reaction perform with the mixing ratio with sufficient hydrogenation activity to obtain the rate of a high hydrogenation.

[0023] It is effective in order for performing the reduction reaction of Ti compound to the bottom of presence of the polymer which has aliphatic double combination to maintain a hydrogenation catalyst at high activity. As a polymer which has a desirable aliphatic double combination, the polymer of 1 and 3-butadiene or an isoprene is mentioned and 500 or more and 10,000 or less liquefied polymer has desirable number average molecular weight from handling. Furthermore, if alcohol etc. is added, a hydrogenation catalyst is maintainable with high activity, a carbon number is alcohol of 1-12, and, as for desirable alcohol, a methanol, ethanol, a \*\*\*\*\* Norian, etc. are mentioned.

[0024] Although the continuity hydrogenation reaction using other metal system catalysts is also possible, it becomes the reaction condition which supplies the catalyst and polymer of a heterogeneous system in a high-pressure reaction vessel to which a pressure more over exceeds 1MPa continuously, a facility will become very big, and it is disadvantageous for the commercial production. Although the same thing as the solvent used for the polymerization

図一 1

Sm-Fe-N焼結体の熱処理による分解特性



reaction mentioned previously is possible for the solvent used for a hydrogenation reaction, the hydrogenation of the solvent with aliphatic double combination is carried out, and it may turn into the solvent of saturation combination. [0025] The hydrogenation reactions are exothermic reaction and it is desirable to control preferably 40–150 degrees C of hydrogenation temperature at 60–120 degrees C by suitable technique. The activity of a catalyst falls and is not desirable, and at less than 40 degrees C, a reaction rate becomes remarkably slow and a productivity is inferior with the conditions exceeding 150 degrees C. Although the pressure of the hydrogen to use may exceed 1 MPa, it is possible to fully obtain the rate of a high hydrogenation by the pressure of 0.1–1 MPa. The rate of a mean hydrogenation of the hydrogenation polymer obtained if mean flow-time of the polymer in a hydrogenation reaction vessel is lengthened can be enlarged. Although the residence time is determined from the rate of a mean hydrogenation, and a productivity, desirable mean flow-time is 10–100 minutes.

[0026] The hydropolymerization field can be stably acquired by holding more than for 3 minutes in piping transported to a degasifying tub from a hydrogenation reaction vessel, and the hydropolymerization field of the rate of a hydrogenation with the hydropolymerization field of 90% or more of the rate of a hydrogenation still expensive between the migrations in piping is acquired especially within a hydrogenation reaction vessel. This does not have that the polymer of a new non-hydrogenation mixes in piping, and is presumed because the hydrogenation reaction of the unreacted hydrogen gas and the unreacted polymer which remained in piping is performed efficiently. Although evaluation of sufficient rate of a hydrogenation will not be acquired if time to pile up in piping which the hydropolymerization field transports is shorter than 3 minutes, the prolonged residence time is unnecessary, and even if it piles up, there is nothing for 20 minutes or more that the rate of a hydrogenation improves further. Although the reducing valve for carrying out a degasifying may be in any position of piping transported to a degasifying tub from a hydrogenation reaction vessel, if it installs in the desirable position near a degasifying tub, it will be easy to obtain the rate of a high hydrogenation. It is effective in order for preparing installing a static mixer in piping or a churning mixing chamber to also attain the rate of a high hydrogenation.

[0027] After a hydropolymerization field solution removes a polymerization-catalyst residue and a hydrogenation catalyst by well-known technique if needed, processes changing into a stable compound etc. and also adds a stabilizer etc., by well-known technique, it can remove a solvent and can collect them as a polymer. A polymer solution is thrown in in the technique of drying, after removing a solvent by the technique and the steam stripping which are directly deliquored from a polymer solution to such recovery technique, and the suitable poor solvent which does not melt a polymer, it considers as a solid-state, and there is the technique of collecting etc.

[0028] there are stabilizers, such as a phenol system, the Lynn system, a sulfur system, and an amine system, among the stabilizers which can be added, and these are independent — or it can combine and use. When using an extruder for recovery of a polymer, these stabilizers can also be added using an extruder. An additive, for example, a light stabilizer, an ultraviolet ray absorbent, a softener, a plasticizer, an inorganic bulking agent, a coloring agent, a lubricant, a flame retarder, an antistatic agent, a usual foaming agent or other usual resins, and an elastomer can be blended and used for the acquired hydropolymerization field out of this. The hydropolymerization field of this invention is excellent in weatherability, and is useful especially as a raw material polymer of a resin constituent or an elastomer constituent.

[0029] The hydropolymerization field of this invention can also be denaturalized and used. There are technique of combining the compound reacted to the activity terminal of a polymer, the technique of carrying out the graft of the compound which has a direct functional group in a hydrogenation polymer chain, etc. as denaturation technique. Especially the denaturation hydropolymerization field that alpha [including a maleic anhydride or glycidyl methacrylate], beta-unsaturation dicarboxylic-acid, alpha, and beta-unsaturation monocarboxylic acids and those derivatives are made to react to the hydropolymerization field in radical, and is acquired is useful as a compatibility-ized agent of various kinds of resins.

[0030]

[Example] Although an example explains this invention concretely below, this invention is not limited at all by these. Measurement of the rate of a <measurement of rate of hydrogenation> hydrogenation was performed using 280MHz proton NMR.

[0031] A <ozonolysis> ozonolysis is Y.Tanaka, H.Sato, Y.Nakafutami, Y.Kashiwazaki, Macromolecules, 16 (12), and 1925 (1983). Based on the technique of a publication, the 100mg polymer was melted in 50ml chloroform, and the oxygen gas which contains ozone 1.5% at -30 degrees C was introduced by the 150ml flow rate for 1 minute, and was performed. The end was made into the 1 minute back after the potassium iodide solution became yellow.

[0032] <Example of a polymerization> After having taught 115l. of the cyclohexanes dried and refined, 400g of tetrahydrofurans, and 2.1kg of styrene to the 200l. autoclave which carried out the nitrogen purge and carrying out a temperature up to 70 degrees C, the cyclohexane solution containing 6.4g of n-butyl lithiums was added, and the polymerization was performed. Then, 1, 9.8kg of 3-butadienes, and 2.1kg of styrene were added serially, after completing a polymerization, 2.5g of methanols was added, and number average molecular weight obtained [about 180 000, 1 of a polybutadiene fraction, and 2-vinyl joint content] the perfect block-copolymer solution of SBS structure which is 35%. Let this block copolymer be a polymer (A).

[0033] 2l. of the cyclohexanes dried and refined is taught to the reaction container carried out the <adjustment 1 of hydrogenation catalyst> nitrogen purge. After screw (eta5-cyclopentadienyl) (p-tolyl) 40 millimole and molecular weight melt 1 of about 1000, and 150g (1, 85% of 2-vinyl joint) of 2-polybutadienes, Added the cyclohexane solution containing n-butyl-lithium 60 millimole, it was made to react at 25 degrees C for 5 minutes, addition churning of the n-butanol 40 millimole was carried out immediately, and it saved at the room temperature. Let this solution be a hydrogenation catalyst solution (a).

[0034] 1l. of the toluene dried and refined was taught to the reaction container carried out the <adjustment 2 of hydrogenation catalyst> nitrogen purge, and screw (eta5-cyclopentadienyl) titanium dichloride 20 millimole and molecular weight melt 1 of about 1000, and 80g (1, 57% of 2-vinyl joint) of 2-polybutadienes in it. Added the cyclohexane solution which contains triethylaluminum 120 millimole in this solution, and it was made to react at 25 degrees C for 2 minutes, and was immediately saved in 0-degree C cold storage. Let this solution be a hydrogenation catalyst solution (b).

[0035] (Example 1 of a comparison) 20l. of the cyclohexane solutions of the polymer (A) obtained in the example of a polymerization was taught to the 30l. autoclave which carried out the nitrogen purge, the hydrogen substitute was carried out, the pressure up was carried out to hydrogen pressure force 0.7MPa (gage pressure), and the temperature

(3)Nの量は、磁性特性に大きく関与しており(図一3参照)、SWSにより低下することは磁性特性上大きな課題である。分解がSWSによって発生していない点を考えると、脱N<sub>2</sub>が想定される。この場合は、SWS前のN量を制御することにより、適正化が可能と推定され。但し、熱処理により脱N<sub>2</sub>が起こっており、この点も考慮する必要がある。

NのみでSm・FeにNを侵入させる場合は、温度数百度下で圧力を付加する必要があるとのことであり、今回の熱負荷温度はN化温度範囲であり、大気圧N気流中を考えると脱N<sub>2</sub>の逆反応が発生してもおかしくない可能性がある。

(4)焼結体のO量も磁性特性に大きな影響を与える(図一4参照)。それ故、初期粉体O量は大きな問題であり、開封前の量と空気との接触による増加分を分離する必要がある。製造直後のO量に関しては、住金鉱山とのやり取りになる。

)対策としては下記分布になると推定される。

	低温度熱処理 の利用	初期N量の増大	初期Oの低下	準備時の脱O 工程の採用	Znコライジング 粉体の採用	備	考
分解	○				○		
N量の減少	○	○			○		
Oの存在			○	○	○		

対策として、初期N量を増加させることは住特金／真下特許の比率を超える可能性が高く、特許抵触の問題より抜け出せる可能性がある。

(図一3 参照)

up of the temperature was carried out to 70 degrees C. Next, supplying hydrogen for 5 hours, while 200ml (a) of hydrogenation catalyst solutions was added, agitating was continued so that the hydrogen pressure force may be set to 0.7MPa (gauge pressure). The hydrogenation polymer was deliquored directly and obtained about 2kg. The rate of a mean hydrogenation of the obtained polymer was 98.3%. Let this polymer be a hydrogenation polymer (1). Moreover, although GPC curve (A) of a hydrogenation polymer (1) and GPC curve (B) of the decomposition product which carried out the ozonolysis of the hydrogenation polymer (1) were shown in drawing 1, L2/L1 was 0.

[0036] (Example 1) 10l. of the cyclohexane solutions of the polymer (A) obtained in the aforementioned example of a polymerization was taught to the 15l. autoclave which carried out the nitrogen purge, the hydrogen substituent was carried out, the pressure up was carried out to hydrogen pressure force 0.7MPa (gauge pressure), and the temperature up of the temperature was carried out to 70 degrees C. Next, supplying hydrogen for 1 hour, while 100ml (a) of hydrogenation catalyst solutions was added, agitating was continued so that the hydrogen pressure force may be set to 0.7MPa (gauge pressure). When the little sampling of this polymer was carried out, the rate of a mean hydrogenation was 97.8%, and L2/L1 was 0. Next, while the solution of a polymer (A) was added by the 250ml flow rate for / and the hydrogenation catalyst solution (a) was continuously added from the lower part of an autoclave by the 2.5ml flow rate for /, piping was installed in the degasifying tub from the upper part of this autoclave, the hydrogenation polymer was extracted continuously, and the continuity hydrogenation was performed. Reaction temperature was controlled to keep at 70 degrees C, and the hydrogen pressure force was controlled to 0.7MPa (gauge pressure). The temperature of the polymer solution in front of 15 minutes and a degasifying tub of the mean flow-time of the polymer in piping from an autoclave to a degasifying tub was 40 degrees C, and mean flow-time with a temperature of 60 degrees C or less was 10 minutes. The place which sampled the polymer 4 hours after after starting the continuity hydrogenation — the rate of a mean hydrogenation of a hydrogenation reaction-vessel outlet and a degasifying tub inlet — 96.1% and 98.2% — it is — L2/L1 — respectively — 0. — it was 0.04 and 0.04 GPC curve (A) of these hydrogenation polymers and GPC curve (B) of those hydrogenation polymer decomposition products which carried out the ozonolysis are shown in the drawing 2 and the drawing 3. After these 4th hour, it deliquored directly from the polymer solution sampled by the degasifying tub, and the 2kg hydrogenation polymer (2) was obtained.

[0037] (Example 2) According to the aforementioned example of a polymerization, number average molecular weight — obtained the perfect block copolymer of SBS structure of about 178000 except performing a monomer addition in the order of 2.4kg of styrene, 9.2kg of butadienes, and 2.4kg of styrene. According to the example 1, the hydrogenation reaction was performed using this polymer and hydrogenation catalyst (b). The heat insulation of the hydrogenation catalyst (b) was carried out, and it was used for 0 degree C just before addition, and was used in within 12 hours after a catalyst preparation. As for the rate of a mean hydrogenation in the batch hydrogenation of 1 hour, the hydrogenation time of L2/L1 was 0.96.4%. The place which sampled the polymer in the 4th hour after changing to the continuity hydrogenation by the same technique as an example 1 — the rate of a mean hydrogenation of a hydrogenation reaction-vessel outlet and a degasifying tub inlet — 95.3% and 96.9% — it is — L2/L1 — respectively — 0. — it was 0.03 and 0.03

[0038] (Example 3) The polymerization was performed according to the aforementioned example of a polymerization, and number average molecular weight equivalent to a polymer (A) obtained the polymer of 181,000. Using this polymer, piping of a degasifying tub was extended from the hydrogenation reaction vessel of an example 1, the sampling nozzle was installed in five places, it changed from the batch hydrogenation to the continuity hydrogenation by the technique of an example 1, and the hydrogenation reaction was performed using the hydrogenation catalyst (a). After changing to the continuity hydrogenation, the mean flow-time from the rate of a mean hydrogenation of the hydrogenation polymer sampled from each sampling nozzle 4 hours after, L2/L1, and a hydrogenation reaction vessel to each sampling nozzle was as the following table 1.

[0039]

[Table 1]

平均滞留時間 (分)	0.1	0.5	1	3	10	20
平均水添率 (%)	96.3	96.6	96.8	97.5	98.3	98.4
L2/L1	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04

1) 水添反応槽出口

2) 減圧弁は平均滞留時間 0.5 分と 1 分の間に設置されている。

[0040] (Example 2 of a comparison) The polymerization was performed according to the aforementioned example of a polymerization, and number average molecular weight equivalent to a polymer (A) obtained the polymer of 183,000. It taught the autoclave which used 20l. of this polymer solution for the example 1 of a comparison, and the hydrogenation was carried out hydrogen pressure force 6.9MPa and the hydrogenation temperature of 60 degrees C for 5 hours using the hydrogenation catalyst which consists of naphthenic-acid cobalt and a triethylaluminum. The autoclave was returned to the ordinary pressure, the catalyst was added again, the pressure up of the hydrogen pressure force was carried out to 6.9MPa, it held at 50 degrees C for 3 hours, and the hydrogenation reaction was repeated. After removing a hydrogenation catalyst using hydrogen peroxide solution and a tartaric acid, it deliquored directly and the 2kg hydrogenation polymer (3) was obtained. As for the rate of a mean hydrogenation of this hydrogenation polymer (3), L2/L1 was 0.01 at 99.7%. GPC curve (A) of a hydrogenation polymer (3) and GPC curve (B) of a hydrogenation polymer (3) decomposition product which carried out the ozonolysis are shown in drawing 4.

[0041] (An example 4, examples 3 and 4 of a comparison) Weatherability of the elastomer constituent using the hydrogenation polymer (2) obtained in an example 1 and the examples 1 and 2 of a comparison, (1), and (3) was evaluated. To each hydrogenation polymer 100 section, the used combination composition is the softener (Idemitsu Kosan make, PW380) 90 section, the polypropylene (Asahi Chemical Industry make, M1600) 35 section, the stabilizer (product [made from Ciba-Geigy], Irganox-1076) 1 section, the light-stabilizer (American ACC company make, \*\*\*\*\* UV3346LD) 0.3 section, and the calcium-stearate 0.5 section, and pelletized this composition at the resin temperature of 235 degree C using the biaxial extruder (KEGAI steel company make, PCM-30) 2JIS dumbbell of No. 3 which carried out the press forming at 200 degrees C using the obtained pellet was created from the sheet of

# 1. 熱処理による変化

		XRD 分解比率	N 量	O 量	備 考
粉体 Lot1			2.90,3.00(2.95)	1.51,1.64(1.58)	N=3.14wt%, O=1.92wt%(O の量として多い)
粉体 Lot2			2.88,2.81(2.85)	1.11,1.10(1.11)	N=3.03wt%, O=1.35wt%(O の量として多い)
焼結体(Lot ?)		0	1.78	1.13	
340 ° C×3hrs 処理	大気中	1.05	1.26	2.97	大気中の O との作用の可能性
	窒素中	0.68	1.21	0.72	O の減量に関しては原因不明。N 気流中による 吸着酸素等の脱 O2 か？
500 ° C×3hrs 処理	窒素中	0.57			
450 ° C×3hrs 処理	窒素中	0.49			
400 ° C×3hrs 処理	窒素中	0.26			
350 ° C×3hrs 処理	窒素中	0.13			

(1)分解の状況をグラフ化 (図—1、—2参照) したもののからの推定は300 ° C以下の熱処理の可能性を示唆している。

(2)Sm・Fe・N 真空下の熱処理(230 ° C)でも磁性特性を低下させており、この原因は不明である(図—5参照)。この低い温度で起こる現象と熱処理による XRD 分解との関連は、同じものか今後確認する必要がある。熱処理による分解特性は、今岡氏は安全化のため酸化させた O により引き起こされているとのコメントをしたとの柿本情報であるが、熱による根本的な欠点の可能性もある。

mmts, the fade meter examination of degree s-C and rain-I ss conditions was performed, and change of tensile strength was measured. A result is shown in Table 2.

[0042]

[Table 2]

	実施例 4	比較例 3	比較例 4
使用した水添ポリマー	水添ポリマー (2)	水添ポリマー (1)	水添ポリマー (3)
平均水添率 (%)	98.2	98.3	99.7
L2/L1	0.04	0.00	0.01
経過時間 (Hr)	引張強さ (MPa)		
0	16.4	15.6	16.2
100	13.2	10.7	11.1
200	10.7	6.9	7.2
500	6.7	3.3	3.5

[0043]

[Effect of the Invention] L2/L1 of this invention is excellent in weatherability, and, as for the 0.02 or more hydropolymerization fields, it is useful especially as a raw material polymer of a resin constituent or an elastomer constituent. Moreover, the denaturation hydropolymerization field which the compound which has a functional group is made to react to the hydropolymerization field of this invention, and is acquired is useful as a compatibility-ized agent of various kinds of resins.

[Translation done.]

R-01-R-0074

Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>Nx系磁石材料の熱処理と分解特性  
(第一報)

H13. 11. 28

化薬事業部 化薬研究所



**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

**[Brief Description of the Drawings]**

**[Drawing 1]** It is GPC curve which the hydrogenation polymer (1) obtained in the example 1 of a comparison and the decomposition product which carried out the ozonolysis of it normalized.

**[Drawing 2]** The rate of a mean hydrogenation sampled in the example 1 at the hydrogenation reaction-vessel outlet is GPC curve which the hydrogenation polymer which is 96.1%, and the decomposition product which carried out the ozonolysis of it normalized.

**[Drawing 3]** It is GPC curve which the hydrogenation polymer (2) obtained in the example 1 and the decomposition product which carried out the ozonolysis of it normalized.

**[Drawing 4]** It is GPC curve which the hydrogenation polymer (3) obtained in the example 2 of a comparison and the decomposition product which carried out the ozonolysis of it normalized.

**[Description of Notations]**

A GPC curve which the hydrogenation polymer (1) normalized (A)

B GPC curve which the hydrogenation polymer (1) which carried out the ozonolysis normalized (B)

L The perpendicular drawn from the summit of the peak of 1 to the base line

L1 The length of perpendicular L

L2 Distance on perpendicular L of the intersection and the base line to which GPC curvilinear B intersects perpendicular L

---

**[Translation done.]**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-109219

(43) 公開日 平成8年(1996)4月30日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/04	M G B			
36/04	M Q P			

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平6-270175

(22) 出願日 平成6年(1994)10月11日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 柳原 博

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 佐々木 茂

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 清水 猛 (外2名)

(54) 【発明の名称】 水添重合体

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 アニオン重合で得られる共役ジエン重合体、またはビニル芳香族炭化水素含有量が70重量%以下の共役ジエンとビニル芳香族炭化水素の共重合体、それらの混合物の連続水添法による水添重合体で、その正規化したGPC曲線(A)におけるピークの最大分子量成分のピークの頂点からベースラインに引いた垂線Lの長さをL1とし、該水添重合体をオゾン分解した分解物の正規化したGPC曲線Bを溶出時間を一致させてGPC曲線(A)に重ね合わせたときにGPC曲線(B)が垂線Lと交差する交点とベースラインとの垂線L上の距離をL2とすると、 $L2/L1$ が0.02以上で、 $Mw30,000 \sim 1,000,000$ の水添重合体で、式(2)の化合物を還元して得られる水添触媒を用いて得られる該水添重合体。

$Cp_2MR R' \cdots (2)$

〔Cpはシクロペンタジエニル基、MはTi、Zr、Hf、R、R'はハロゲン、C1~12アルキル、アリール基。〕

【効果】 平均水添率が90%以上であって、耐候性が

著しく改良される。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アニオン重合で得られる共役ジエン重合体、またはビニル芳香族炭化水素含有量（S）が70重量%以下の共役ジエンとビニル芳香族炭化水素の共重合体、およびそれらの混合物からなる重合体中の主として共役ジエンに基づく脂肪族2重結合を水素添加してなる水添重合体であって、

①該水添重合体の正規化したGPC曲線（A）におけるピークの最大分子量成分のピークの頂点からベースラインに引いた垂線Lの長さをL1とし、

②該水添重合体をオゾン分解した分解物の正規化したG

$$90 \leq H \leq 100 - \frac{2700000}{Mw \times (100 - S)} \quad \dots (1)$$

【式中、Mwは数平均分子量を、Sはビニル芳香族炭化水素含有量を表す。】

【請求項2】 アニオン重合で得られる共役ジエン重合体、またはビニル芳香族炭化水素含有量（S）が70重量%以下の共役ジエンとビニル芳香族炭化水素の共重合体、およびそれらの混合物からなる重合体溶液と水素ガス、水添触媒とを連続的に攪拌機付きの水添反応槽に添加し、連続的に反応生成物を取り出す連続水添方法により得られる請求項1記載の水添重合体。

【請求項3】 アニオン重合で得られる共役ジエン重合体、またはビニル芳香族炭化水素含有量（S）が70重量%以下の共役ジエンとビニル芳香族炭化水素の共重合体、およびそれらの混合物からなる重合体溶液と水素ガス、水添触媒とを連続的に攪拌機付きの水添反応槽に添加し、連続的に反応生成物を取り出す連続水添方法において、水添反応槽から脱ガス槽に移送する配管内に3分以上保持することを特徴とする連続水添方法により得られる請求項1記載の水添重合体。

【請求項4】 アニオン重合で得られる共役ジエン重合体、またはビニル芳香族炭化水素含有量（S）が70重量%以下の共役ジエンとビニル芳香族炭化水素の共重合体、およびそれらの混合物からなる重合体溶液と水素ガス、下記一般式（2）で表される化合物を還元して得られる水添触媒とを連続的に攪拌機付きの水添反応槽に添加し、連続的に反応生成物を取り出す連続水添方法において、水添反応槽から脱ガス槽に移送する配管内に3分以上保持することを特徴とする連続水添方法により得られる請求項1記載の水添重合体。

【化1】  $Cp_2MRR' \quad \dots (2)$

【式中、Cpはアルキル基で置換されていてもよいシクロペンタジエニル基を、Mはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムから選ばれる金属を、R、R'はハロゲン、炭素数が1～12のアルキル、アリールから選ばれる基を表し、R、R'は同一でも異なってもよい。】

【発明の詳細な説明】

PC曲線Bを溶出時間を一致させてGPC曲線（A）に重ね合わせたときにGPC曲線（B）が垂線Lと交差する交点とベースラインとの垂線L上の距離をL2とするとき、

③  $L2/L1$ が0.02以上、1.0未満であることを特徴とする、共役ジエンに基づく2重結合の平均水添率（H）（%）が下記の一般式（1）を満足する値であり、GPCで得られるスチレン換算の重量平均分子量（Mw）が30,000～1,000,000の水添重合体。

【式1】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はアニオン重合で得られる共役ジエン系重合体を水素添加して得られる水添重合体であって、耐候性の著しく改良された水添重合体に関する。

【0002】

【従来技術】 アニオン重合で得られる共役ジエン系重合体を水素添加して得られる水添重合体については、Ni、Co、Pd、Ptなどの金属触媒を用いて水添して得られる水添重合体や特開昭59-133203号公報に記載のTi系化合物を触媒として得られる水添重合体が知られている。これらの水添重合体には、共役ジエンに基づく2重結合が90%以上水添されている水添重合体が知られているが、水添重合体の分子鎖1本を取り出したときに、その重合体が100%完全に水添された重合体であるかどうかを確認する方法や100%完全に水添された重合体だけからなる水添重合体については分析方法も確認方法もいまだに開発されていないのが現状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 これまでに得られている水添重合体は、2重結合の減少によって格段に熱安定性が改良されてはいるものの耐候性、耐オゾン性などは微量含まれている2重結合のため、2重結合を全く持たないポリエチレンなどに比べてはるかに劣っており、その改良が求められていた。本発明はこのような水添重合体の耐候性を改良することを課題とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の耐候性を改良すべく鋭意検討した結果、水添された共役ジエン系重合体の平均水添率が90%以上であって、かつ該水添重合体をオゾン分解したときにオゾン分解前の水添重合体の中で最も高い範囲の分子量である成分と同じ分子量を有する成分、即ちオゾン分解を受けない高い範

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

囲の分子量成分が特定量存在する水添重合体においては、耐候性が著しく改良されることを見いだした。

【0005】即ち、本願発明はアニオン重合で得られる共役ジエン重合体、またはビニル芳香族炭化水素含有量が70重量%以下の共役ジエンとビニル芳香族炭化水素の共重合体、あるいはそれらの混合物からなる重合体中の主として共役ジエンに基づく脂肪族2重結合を水素添加してなる水添重合体であって、該水添重合体の正規化したGPC曲線(A)におけるピークの最大分子量成分のピークの頂点からベースラインに引いた垂線Lの長さをL1とし、該水添重合体をオゾン分解した分解物の正

$$90 \leq H \leq 100 - \frac{2700000}{Mw \times (100 - S)} \dots (1)$$

〔式中、Mwは数平均分子量を、Sはビニル芳香族炭化水素含有量を表す。〕

ここで、GPCとは、高分子物質の分子量測定法の一つであるゲルパーミエーションクロマトグラフのことであり、GPC曲線とは、GPCで測定した分子量分布曲線のことである。

【0007】本発明について詳細に説明すると、本発明に用いるオゾン分解法は、田中らの方法によって行うことができる。例えば Y. Tanaka, H. Sato, Y. Nakafutami, Y. Kashiwazaki, *Macromolecules*, 16(12), 1925 (1983) に記載の方法である。上記オゾン分解法によって得られる分解重合体の分子量分布を水添後の重合体の分子量分布を測定したGPCを用いて測定したときに、そのGPC曲線に変化が無く、分子量分布が完全に一致した場合には、水添重合体がオゾン分解を受けなかったと言うことができる。しかし、このことは該水添重合体が100%完全に水添されたものであることを示すものではない。本願発明ではこのオゾン分解を受けなかった水添重合体成分量が特定量以上存在することが必要であり、その定量法を以下に定める。

【0008】水添前の共役ジエン系重合体の正規化したGPC曲線(A)に、該水添重合体をオゾン分解した分解物の正規化したGPC曲線(B)を溶出時間を一致させてGPC曲線(A)に重ね合わせたときに、GPC曲線(A)におけるピークのうち最大分子量成分のピークの頂点からベースラインに引いた垂線Lの長さをL1とし、GPC曲線(B)が垂線Lと交差する交点とベースラインとの垂線L上の距離をL2として、L2/L1を求め、このL2/L1の量をもってオゾン分解を受けなかった水添重合体成分量と定義する。

【0009】本願発明の平均水添率(H)(%)が一般式(1)を満足する値であって、L2/L1が0.01以上である水添重合体は特開昭59-133203号公報や特開昭60-79005号公報に記載のTi化合物を水添触媒として使用し、水添触媒、水素ガス、未水添重合体を攪拌機付きの反応槽に連続的に供給するととも

正規化したGPC曲線(B)を溶出時間を一致させてGPC曲線(A)に重ね合わせたときにGPC曲線(B)が垂線Lと交差する交点とベースラインとの垂線L上の距離をL2とすると、L2/L1が0.02以上であることを特徴とする、共役ジエンに基づく2重結合の平均水添率(H)(%)が下記一般式(1)を満足する値であり、GPCで得られるスチレン換算の重量平均分子量が30,000~1,000,000の水添重合体、に関わる。

【0006】

〔式2〕

に生成物を連続的に抜き出す連続水添方法によって得ることができる。この連続水添法では水添反応槽内で水添率の異なるポリマーが存在するため、抜き出された水添重合体も水添率分布を持った重合体になるだけでなく、バッチ水添法に比べて低水添率になりやすいが、水添反応槽から脱ガス槽に移送する配管内に3分以上保持することにより、安定的に高水添率の水添重合体を得ることができる。

【0010】一般に、Ni、Co、Pd、Pt、Tiなどの金属触媒を用いて行う水添反応は、水添反応槽に水添前の共役ジエン系重合体、水添触媒を投入して水素ガスを所定の圧力で導入するバッチタイプの水添反応が用いられるが、この反応方法では水添反応を繰り返し行ったり、あるいは水添反応時間を長くすると平均水添率は100%に近付く。しかしこのようなバッチタイプの水添反応で得られる水添重合体のL2/L1は0~0.01程度の低い値である。即ち、バッチタイプの水添反応ではオゾン分解によりほとんどのポリマー鎖の分子鎖の切断が起きるため、このL2/L1が0.02未満となり、該水添重合体はフェードメーターによる耐候性試験において引張強度が短時間で低下する。一方、本願発明の平均水添率(H)(%)が一般式(1)を満足する値であって、L2/L1が0.02以上である水添重合体は耐候性試験による引張強度の低下が小さい。これはオゾン分解によって全く分解されないポリマー分子鎖の量が僅かであるが存在しており、オゾン分解後にも高分子部分が多く含まれているために耐候性試験による引張強度の低下が少なくなったものと考えられる。

【0011】本願発明の水添重合体の平均水添率(H)(%)は一般式(1)を満足する値である。平均水添率が90%未満になると水添重合体の耐候性と熱安定性が低下して好ましくない。また、一般式(1)の範囲を超えて高い水添率にすることは生産性を著しく低下させたり、水添反応による重合体分子鎖の切断が起きて水添重

... PAGE BLANK (USPTO)



合体の機械的特性が低下する。

【0012】本願発明の水添重合体の分子量はGPCで求められるスチレン換算の重量平均分子量(Mw)として30,000~1,000,000であり、好ましくは40,000~500,000である。Mwが30,000未満では水添重合体の機械的強度が十分でなく、1,000,000を超えると重合体の取扱が難しくなる。

【0013】本願発明の水添重合体はアニオン重合で得られる共役ジエン重合体、またはビニル芳香族炭化水素含有量が70重量%以下の共役ジエンとビニル芳香族炭化水素の共重合体、あるいはそれらの混合物からなる重合体中の主として共役ジエンに基づく脂肪族2重結合を水素添加してなる水添重合体であり、共役ジエンには、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソプレン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-シクロヘキサジエンなどを用いることができるが、一般には1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソプレン)が用いられる。また、ビニル芳香族炭化水素には、スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、α-メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、1,1-ジフェニルエチレンなどを用いることができる。一般にはスチレン、α-メチルスチレン、1,1-ジフェニルエチレンが用いられる。これらの共役ジエン、ビニル芳香族炭化水素は1種のみならず2種以上を用いてもよい。

【0014】これらの共役ジエンとビニル芳香族炭化水素を用いてアニオン重合で得られる重合体にはモノマーの結合形態により以下のような重合体が含まれる。即ち共役ジエン単独重合体、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素のランダム共重合体、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素のブロック共重合体、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素のランダム部分においてその組成が連続的に変化するいわゆるテーパー構造の重合体、共役ジエンに基づくマイクロ構造(ビニル、シス、トランス)の異なるブロック重合体やマイクロ構造が連続的に変化するテーパー重合体、ビニル芳香族炭化水素含有量の異なるランダム共重合体からなるブロック共重合体、カップリング剤や分岐剤あるいは熱分岐によって得られる2官能カップリング重合体、放射状重合体、分岐状重合体、多官能重合開始剤によって得られる直鎖状あるいは分岐状重合体、開始剤の多段添加や強制失活による広い分子量分布、組成分布を持った重合体などであるが、上記の重合体、共重合体の組合せによって得られる重合体も含まれる。これらの重合体の中でビニル芳香族炭化水素を主体とするブロックを少なくとも2個有し、共役ジエンを主体とするブロックを少なくとも1個有するブロック共重合体を水添して得られる水添重合体がエラストマー組成物のベ

ースポリマーとして特に有用である。

【0015】これらのアニオン重合で得られる共役ジエン重合体、またはビニル芳香族炭化水素含有量が70重量%以下の共役ジエンとビニル芳香族炭化水素の共重合体、あるいはそれらの混合物からなる重合体は公知のアニオン重合法によって得ることができる。重合反応に用いることのできる溶媒は、直鎖、分岐鎖および環状炭化水素溶媒、例えばブタン、ブテン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、デカリン、テトラリンや線状、環状エーテル、例えばジエチルエーテル、ヘトラヒドロフランなどが挙げられる。好ましくはヘキサンやシクロヘキサンである。重合に用いる開始剤には、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウムや他のアルカリ金属開始剤、多官能開始剤も用いることができる。

【0016】好適な重合温度は、-78℃から150℃まで可能ではあるが、生産性とポリマーのマイクロ構造を制御するためには好ましくは10℃~120℃である。ポリマーのマイクロ構造を制御するために極性化合物を添加して重合することもでき、極性化合物としてはエーテル化合物や3級アミノ化合物が用いられ、例えばテトラヒドロフラン、ジグライム、テトラメチルエチレンジアミン、ビス-オキシラニルプロパンなどが挙げられる。活性なりビング重合体をカップリングして直鎖あるいは分岐鎖の重合体とすることもできる。カップリング剤にはハロゲン化合物、エポキシ化合物、カルボニル化合物などがあり、例えば四塩化珪素、四塩化炭素、2臭化エチレン、ジグリシジル化合物、酢酸エチルなどが挙げられる。重合中に一部の活性なりビング重合体を失活させるために活性水素を持つ化合物を添加することもできる。

【0017】重合が完結した重合体はそのまま、あるいはアルコール、水、水素ガスでリビング重合体を失活させて水添反応に供することもできるし、重合体を溶液から一旦取り出した後水添反応に供することもできる。用いるアルコールにはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールなど、炭素数1から12のアルコールが好ましい。

【0018】本願発明の水添重合体は、Ti化合物を水添触媒として使用し、水添触媒、水素ガス、未水添重合体を攪拌機付きの反応槽に連続的に供給するとともに生成物を連続的に抜き出す連続水添方法によって得ることができる。バッチ重合で得られた重合体は、一旦バッファータンクに蓄えてから連続水添反応に供せられ、連続重合反応で得られた重合体はそのまま連続して連続水添反応に供することが望ましい。

【0019】水添触媒の中で保存中に水添活性が変化するものものは、高活性を示す状態にある触媒を反応槽に添加する必要がある。従って高活性を示す時間が短い触媒は触媒を連続的に調整しながら最適な活性を示す状態で

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

連続的に反応槽に添加する必要がある、一方高活性を示す時間の長い触媒は予め触媒を調整したのち、高活性を保持している時間内に少量ずつ連続的に反応槽に添加することができる。好ましい水添触媒は下記的一般式2で表されるTi化合物である。

【0020】

〔化2〕  $Cp_2MRR' \dots (2)$

〔式中、Cpはアルキル基で置換されていてもよいシクロペンタジエニル基を、Mはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムから選ばれる金属を、R、R'はハロゲン、炭素数が1~12のアルキル、アリールから選ばれる基を表し、R、R'は同一でも異なってもよい。〕

【0021】 具体的なTi化合物としては、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムジメチル、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムジエチル、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムジプロピル、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムジ-n-ブチル、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムジ-sec-ブチル、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムジヘキシル、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムジオクチル、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムジメトキシド、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムジエトキシド、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムジプロポキシド、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムジブトキシド、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムジフェニル、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムジ-m-トリル、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムジ-p-トリル、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムジ-m、p-キシリル、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムジ-4-エチルフェニル、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムジ-4-ヘキシルフェニル、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムジフェノキシド、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムジフルオリド、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムジプロマイド、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムジプロマイド、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムジアイオダイド、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムクロライドメチル、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムクロライドエトキサイド、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムクロライドフェノキシド、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムジベンジルなどが挙げられる。これらは単独であるいは組み合わせて用いることができる。これらの中で好ましい化合物は、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムジ-m-トリル、ビス( $\eta^5$ -シクロペン

タジエニル)チタニウムジ-p-トリルやビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライドである。

【0022】 これらのTi化合物を還元する化合物には金属化合物、有機金属化合物が挙げられる。有機金属化合物としては有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物、有機カリウム化合物、有機亜鉛化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物が挙げられ、金属化合物にはアルカリ金属水素化物、アルカリ土類金属水素化物等が挙げられる。具体的な化合物にはn-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、フェニルナトリウム、ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン、ジブチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、メチルアルミノキサン、ナトリウムアルミニウムハイドライドなどが挙げられ、これらを組み合わせて用いてもよい。これらの化合物とTi化合物との混合比はそれぞれの化合物の組合せによって異なるが、Ti化合物に対してモル比で0.01~1.0の範囲である。水添活性のよい混合比で水添反応を行わせることが高水添率を得るためには必要である。

【0023】 Ti化合物の還元反応は脂肪族2重結合を有する重合体の存在下に行うことが水添触媒を高活性に保つためには有効である。好ましい脂肪族2重結合を有する重合体としては1,3-ブタジエンやイソブレンの重合体が挙げられ、数平均分子量が500以上、10,000以下の液状の重合体が取扱からは好ましい。更に、アルコールなどを添加すると水添触媒を高活性に維持することができ、好ましいアルコールは炭素数が1~12のアルコールであり、メタノール、エタノール、n-ブタノールなどが挙げられる。

【0024】 他の金属系触媒を用いた連続水添反応も可能ではあるが、不均一系の触媒やポリマーを連続でしかも圧力が1MPaを超えるような高压の反応槽内に投入する反応条件になり設備が非常に大きなものになって商業生産には不利である。水添反応に用いられる溶媒は先に挙げた重合反応に用いられる溶媒と同じものが可能であるが、脂肪族2重結合を持つ溶媒は水添されて飽和結合の溶媒となる場合がある。

【0025】 これらの水添反応は発熱反応であり、適当な方法で水添温度を40~150℃好ましくは60~120℃にコントロールすることが望ましい。150℃を超える条件では触媒の活性が低下して好ましくなく、また、40℃未満では反応速度が著しく遅くなり生産性が劣る。用いる水素の圧力は1MPaを超えてもかまわないが、0.1~1MPaの圧力で十分に高水添率を得ることが可能である。水添反応槽内のポリマーの平均滞留時間を長くすると得られる水添ポリマーの平均水添率を

THIS PAGE BLANK

大きくすることができる。滞留時間は平均水添率と生産性から決定されるが、好ましい平均滞留時間は10～100分である。

【0026】水添重合体は、水添反応槽から脱ガス槽に移送する配管内に3分間以上保持することにより、安定的に得ることができ、特に水添反応槽内で90%以上の水添率の水添重合体は配管内の移送の間に更に高い水添率の水添重合体を得られる。これは配管内には新しい未水添の重合体が混入することが無く、配管内に残った未反応の水素ガスと重合体との水添反応が効率的に行われるためと推定される。水添重合体は移送する配管内に滞留する時間が3分よりも短いと十分な水添率の上昇が得られないが、長時間の滞留時間は必要なく、20分以上の滞留しても水添率が更に向上することはない。脱ガスするための減圧弁は水添反応槽から脱ガス槽に移送する配管のどの位置にあってもかまわないが、好ましくは脱ガス槽に近い位置に設置すると高水添率が得やすい。配管内にスタティックミキサーを設置したり、あるいは攪拌混合槽を設けることも高水添率を達成するためには効果がある。

【0027】水添重合体溶液は、必要に応じて重合触媒残渣や水添触媒を公知の方法で取り除くか、あるいは安定な化合物に変換する等の処理をして、また更に、安定剤等を添加した後公知の方法によって溶媒を除去して重合体として回収することができる。これらの回収方法には重合体溶液から直接脱溶媒する方法、スチームストリッピングにより溶媒を取り除いたのち乾燥する方法、重合体を溶解しない適当な貧溶媒中に重合体溶液を投入して固体とし、回収する方法などがある。

【0028】添加できる安定剤にはヒンダードフェノール系、リン系、硫黄系、アミン系などの安定剤があり、これらは単独または組み合わせて用いることができる。重合体の回収に押出機を用いる場合にはこれらの安定剤を押出機を用いて添加することもできる。得られた水添重合体にはこの外に通常の添加剤、例えば光安定剤、紫外線吸収剤、軟化剤、可塑剤、無機充填剤、着色剤、滑剤、難燃剤、帯電防止剤、発泡剤あるいは他の樹脂やエラストマーを配合して用いることができる。本発明の水添重合体は耐候性に優れており、樹脂組成物あるいはエラストマー組成物の原料ポリマーとして特に有用である。

【0029】本発明の水添重合体は変性して用いることもできる。変性方法には重合体の活性末端に反応する化合物を結合させる方法、水添重合体鎖に直接官能基を持つ化合物をグラフトする方法などがある。特に無水マレイン酸やグリシジルメタクリレートをはじめとする $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和モノカルボン酸およびそれらの誘導体をラジカル的に水添重合体に反応させて得られる変性水添重合体は各種の樹脂の相溶化剤として有用である。

### 【0030】

【実施例】以下に実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

＜水添率の測定＞水添率の測定は280MHzのプロトンNMRを用いて行った。

【0031】＜オゾン分解＞オゾン分解はY. Tanaka, H. Sato, Y. Nakafutami, Y. Kashiwazaki, *Macromolecules*, 16(12), 1925 (1983)に記載の方法に基づいて、100ミリグラムのポリマーを50ミリリットルのクロロホルムに溶解し、 $-30^{\circ}\text{C}$ でオゾン1.5%を含む酸素ガスを150ミリリットル/分の流量で導入して行った。終了はヨウ化カリウム溶液が黄色に変色してから1分後とした。

【0032】＜重合例＞窒素置換した200リットルのオートクレーブに乾燥、精製したシクロヘキサン115リットル、テトラヒドロフラン400グラム、スチレン2.1キログラムを仕込み、 $70^{\circ}\text{C}$ に昇温した後、 $n$ -ブチルリチウム6.4グラムを含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を行った。続いて1, 3-ブタジエン9.8キログラム、スチレン2.1キログラムを逐次添加し、重合を完結した後メタノール2.5グラムを添加して、数平均分子量が約180,000、ポリブタジエン部分の1, 2-ビニル結合含有量が35%であるSB S構造の完全ブロック共重合体溶液を得た。このブロック共重合体をポリマー(A)とする。

【0033】＜水添触媒の調整1＞窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン2リットルを仕込み、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムジ(p-トリル)40ミリモルと分子量が約10000の1, 2-ポリブタジエン(1, 2-ビニル結合量約85%)150グラムを溶解した後、 $n$ -ブチルリチウム60ミリモルを含むシクロヘキサン溶液を添加して $25^{\circ}\text{C}$ で5分反応させ、直ちに $n$ -ブタノール40ミリモルを添加攪拌して室温で保存した。この溶液を水添触媒溶液(a)とする。

【0034】＜水添触媒の調整2＞窒素置換した反応容器に乾燥、精製したトルエン1リットルを仕込み、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド20ミリモルと分子量が約10000の1, 2-ポリブタジエン(1, 2-ビニル結合量約57%)80グラムを溶解した。該溶液にトリエチルアルミニウム120ミリモルを含むシクロヘキサン溶液を添加して $25^{\circ}\text{C}$ で2分反応させ、直ちに $0^{\circ}\text{C}$ の冷蔵庫に保管した。この溶液を水添触媒溶液(b)とする。

【0035】(比較例1)窒素置換した30リットルのオートクレーブに重合例で得られたポリマー(A)のシクロヘキサン溶液20リットルを仕込み、水素置換して水素圧力0.7MPa(ゲージ圧力)に昇圧し、温度を $70^{\circ}\text{C}$ に昇温した。次に攪拌しながら水添触媒溶液

**THIS PAGE BLANK (05/20)**

(a) を200ミリリットル添加するとともに水素圧力が0.7MPa(ゲージ圧力)になるように水素を2時間供給し続けた。水添ポリマーは直接脱溶媒して約2キログラムを得た。得られたポリマーの平均水添率は98.3%であった。このポリマーを水添ポリマー(1)とする。また、水添ポリマー(1)のGPC曲線

(A)、および水添ポリマー(1)をオゾン分解した分解物のGPC曲線(B)を図1に示すが、 $L2/L1$ は0であった。

【0036】(実施例1)窒素置換した15リットルのオートクレーブに前記重合例で得られたポリマー(A)のシクロヘキサン溶液10リットルを仕込み、水素置換して水素圧力0.7MPa(ゲージ圧力)に昇圧し、温度を70℃に昇温した。次に攪拌しながら水添触媒溶液(a)を10.0ミリリットル添加するとともに水素圧力が0.7MPa(ゲージ圧力)になるように水素を1時間供給し続けた。このポリマーを少量サンプリングしたところ、平均水添率は97.8%、 $L2/L1$ は0であった。次にポリマー(A)の溶液を250ミリリットル/分の流量で、水添触媒溶液(a)を2.5ミリリットル/分の流量でオートクレーブの下部から連続的に添加するとともに、このオートクレーブの上部から脱ガス槽に配管を設置して、連続的に水添ポリマーを抜き出して連続水添を行った。反応温度は70℃に保つようにコントロールし、水素圧力は0.7MPa(ゲージ圧力)にコントロールした。オートクレーブから脱ガス槽までの配管中のポリマーの平均滞留時間は15分、脱ガス槽直前のポリマー溶液の温度は40℃であり、60℃以下の温度での平均滞留時間は10分であった。連続水添を開始してから4時間後にポリマーをサンプリングしたところ、水添反応槽出口と脱ガス槽入口の平均水添率は96.1%、98.2%であり、 $L2/L1$ はそれぞれ0.04、0.04であった。これらの水添ポリマーの

GPC曲線(A)、およびオゾン分解したそれらの水添ポリマー分解物のGPC曲線(B)を図2および図3に示す。この4時間目以降に脱ガス槽でサンプリングしたポリマー溶液から直接脱溶媒して2キログラムの水添ポリマー(2)を得た。

【0037】(実施例2)モノマー添加量をスチレン2.4キログラム、ブタジエン9.2キログラム、スチレン2.4キログラムの順で行う以外は前記重合例に従い、数平均分子量が約178000のSBS構造の完全ブロック共重合体を得た。このポリマーと水添触媒

(b)を用いて、実施例1に従って水添反応を行った。水添触媒(b)は添加直前まで0℃に保冷して使用し、また触媒調整から12時間以内で使用した。水添時間が1時間のバッチ水添での平均水添率は96.4%、 $L2/L1$ は0であった。実施例1と同様の方法で連続水添に切り替えてから4時間目にポリマーをサンプリングしたところ、水添反応槽出口と脱ガス槽入口の平均水添率は95.3%、96.9%であり、 $L2/L1$ はそれぞれ0.03、0.03であった。

【0038】(実施例3)前記重合例に従って重合を行いポリマー(A)と同等の数平均分子量が181,000の重合体を得た。この重合体を用い、実施例1の水添反応槽から脱ガス槽の配管を延長し、5個所にサンプリングノズルを設置して、実施例1の方法でバッチ水添から連続水添に切り替えて水添触媒(a)を使って水添反応を行った。連続水添に切り替えてから4時間後に各サンプリングノズルからサンプリングされた水添ポリマーの平均水添率、 $L2/L1$ および水添反応槽から各サンプリングノズルまでの平均滞留時間は以下の表1のとおりであった。

【0039】

【表1】

平均滞留時間(分)	0 <sup>1)</sup>	0.5	1	3	10	20
平均水添率(%)	96.3	96.6	96.8	97.5	98.3	98.4
$L2/L1$	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04

1) 水添反応槽出口

2) 減圧弁は平均滞留時間0.5分と1分の間に設置されている。

【0040】(比較例2)前記重合例に従って重合を行いポリマー(A)と同等の数平均分子量が183,000の重合体を得た。この重合体溶液20リットルを比較例1に用いたオートクレーブに仕込み、ナフテン酸コバルトとトリエチルアルミニウムからなる水添触媒を用いて水素圧力6.9MPa、水添温度60℃、5時間水添した。オートクレーブを常圧に戻し、触媒を再度添加して水素圧力を6.9MPaに昇圧して3時間50℃に保持して水添反応を繰り返した。過酸化水素水、酒石酸を用いて水添触媒を取り除いたのち、直接脱溶媒して2キ

ログラムの水添ポリマー(3)を得た。この水添ポリマー(3)の平均水添率は99.7%で $L2/L1$ は0.01であった。水添ポリマー(3)のGPC曲線(A)、およびオゾン分解した水添ポリマー(3)分解物のGPC曲線(B)を図4に示す。

【0041】(実施例4、比較例3、4)実施例1と比較例1、2とで得られた水添ポリマー(2)、(1)、(3)を用いたエラストマー組成物の耐候性の評価を行った。用いた配合組成は各水添ポリマー100部に対して軟化剤(出光興産社製、PW380)90部、ポロブ

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



ロピレン（旭化成工業製、M1600）35部、安定剤（チバ・ガイギー社製、Irganox-1076）1部、光安定剤（アメリカACC社製、サイアソープUV3346LD）0.3部、ステアリン酸カルシウム0.5部であり、この組成を2軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM-30）を用い樹脂温度235℃でペレタイズした。得られ

たペレットを使って200℃でプレス成形した2mmtのシートからJIS3号ダンベルを作成し、83℃、雨無し条件のフェードメーター試験を行って引張強さの変化を測定した。表2に結果を示す。

【0042】

【表2】

	実施例4	比較例3	比較例4
使用した水添ポリマー	水添ポリマー (2)	水添ポリマー (1)	水添ポリマー (3)
平均水添率 (%) L2/L1	98.2 0.04	98.3 0.00	99.7 0.01
経過時間 (Hr)	引張強さ (MPa)		
0	16.4	15.6	16.2
100	13.2	10.7	11.1
200	10.7	6.9	7.2
500	6.7	3.3	3.5

【0043】

【発明の効果】本発明のL2/L1が0.02以上の水添重合体は耐候性に優れており樹脂組成物あるいはエラストマー組成物の原料ポリマーとして特に有用である。また、本発明の水添重合体に官能基を有する化合物を反応させて得られる変性水添重合体は各種の樹脂の相溶化剤として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】比較例1で得られた水添ポリマー(1)、およびそれをオゾン分解した分解物の正規化したGPC曲線である。

【図2】実施例1において水添反応槽出口でサンプリングした平均水添率が96.1%の水添ポリマー、およびそれをオゾン分解した分解物の正規化したGPC曲線である。

【図3】実施例1で得られた水添ポリマー(2)、およびそれをオゾン分解した分解物の正規化したGPC曲線である。

【図4】比較例2で得られた水添ポリマー(3)、およびそれをオゾン分解した分解物の正規化したGPC曲線である。

【符号の説明】

A 水添ポリマー(1)の正規化したGPC曲線

(A)

B オゾン分解した水添ポリマー(1)の正規化したGPC曲線(B)

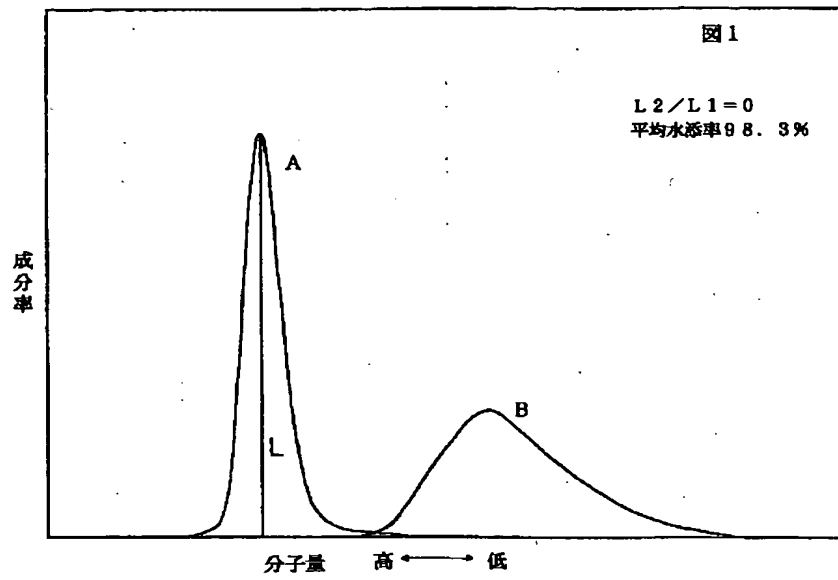
L 1のピークの頂点からベースラインに引いた垂線

L1 垂線Lの長さ

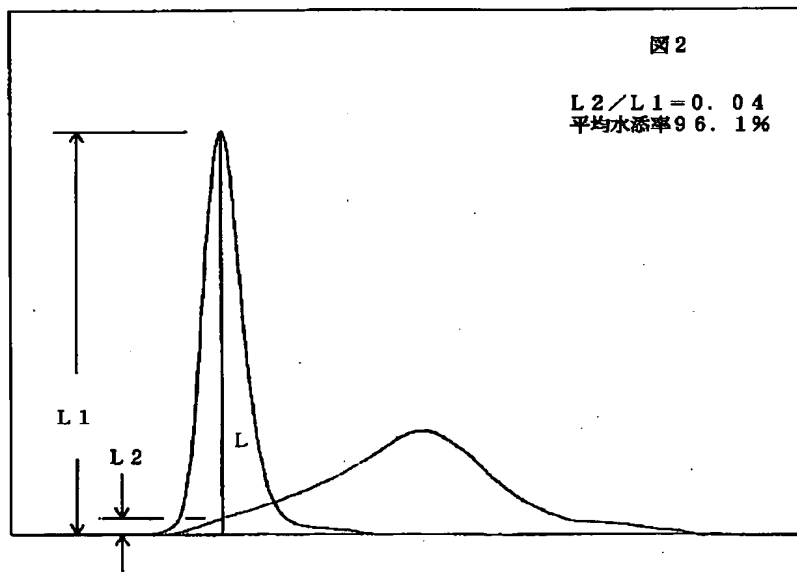
L2 CPC曲線Bが垂線Lと交差する交点とベースラインとの垂線L上の距離

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

【図1】

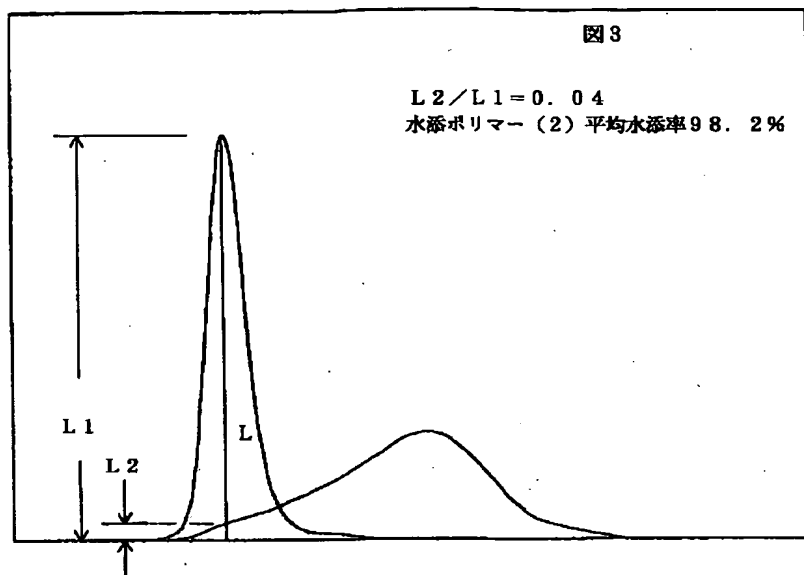


【図2】

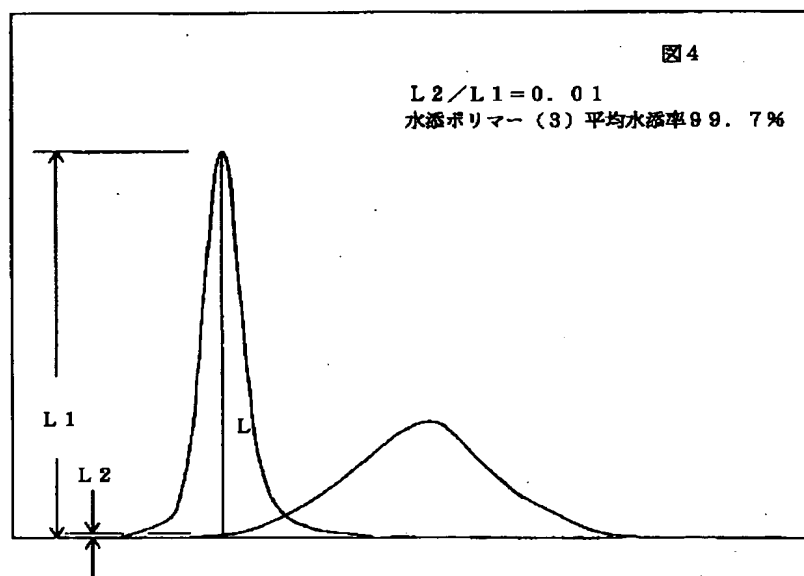


**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

【図3】



【図4】



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**